

⑤1

Int. Cl.:

C 09 c, 1/28

BUNDESREPUBLI EUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 22 f, 1/28

⑤2

⑩

⑪

⑪

⑪

⑪

Offenlegungsschrift 1 592 865

Aktenzeichen: P 15 92 865.1 (D 54334)

Anmeldetag: 12. Oktober 1967

Offenlegungstag: 18. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

⑪

Unionspriorität

⑪

Datum: —

⑪

Land: —

⑪

Aktenzeichen: —

⑪

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäuren und Silikaten

⑪

Zusatz zu: —

⑪

Ausscheidung aus: —

⑪

Anmelder: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler, 6000 Frankfurt

Vertreter: —

⑪

Als Erfinder benannt: Kühnert, Otto, Dipl.-Chem. Dr., 5302 Beuel;
Türk, Günter, Dipl.-Chem. Dr.; Eisenmenger, Edith; 6050 Offenbach

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 23. 9. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

2.71 109 808/1635

13/80

Frankfurt/Main, Weissfrauenstr. 9

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Kiesel-
säuren und Silikaten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung organischer
modifizierter Kieselsäuren und Silikate, die sich insbesondere
für die Mattierung von Lackfilmen eignen.

Es ist bekannt, synthetische siliziumdioxidhaltige Stoffe als
Mattierungsmittel einzusetzen. Die in verschiedene Lacksysteme
eingearbeiteten Kieselsäuren - und das gilt gleichermassen
für Xerogele und Aerogele - neigen jedoch sehr häufig zum
Absetzen und bilden bei längerer Lagerung einen harten Boden-
körper, der sich äusserst schwierig oder gar nicht durch einfaches
Umrühren im Lack verteilen lässt. Die Neigung, harte Bodenkörper
zu bilden, ist besonders ausgeprägt, wenn die Lacke polare Lö-
sungsmittelkomponenten, z.B. niedrige Alkohole, enthalten.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Absetzverhalten von
Kieselsäuren in Lacken zu verbessern. Dazu gehört die Imprä-
gung von Kieselgelen mit anorganischen Fluoriden und komplexen
Fluoriden mit C₁-C₅-Alkoholen, mit organischen Silikaten (Ester
der Orthokieselsäure) und schliesslich mit einem mikrokristallinen,
inerten Petroleumwachs. Hierbei wird eine gefällte Kieselsäure
mit schmelzflüssigem Wachs geccoatet, wobei die geccoatete Kiesel-
säure einen Wachsegehalt von 15- 30 % aufweist.

Während die drei ersten Behandlungsverfahren in dem einen oder anderen Lacksystem zu Verbesserungen der Redispersierbarkeit der abgesetzten Bodenkörper führen, lassen sich die mit Wachs imprägnierten Kieselgele in praktisch allen bekannten Lacksystemen ohne Schwierigkeiten durch einfaches Umschütteln oder Aufrühren glatt im Lack verteilen.

Dieser Vorteil in Hinblick auf das Absetzverhalten geht jedoch weitgehend auf Kosten der Mattierungswirkung. Die Mattierungswirkung eines wachsimprägnierten Kieselgels ist im Vergleich zu anderen handelsüblichen Mattierungs-Kieselsäuren deutlich herabgesetzt. Ein anderer Nachteil ist die geringe Kratzfestigkeit der mattierenden Lackfilme, die auf den relativ hohen (15-30 Gew.%) Naturwachsgehalt zurückzuführen ist. Ferner werden die Lackfilme durch mechanische Beanspruchung recht schnell glänzend.

Derartige wachsimprägnierte Kieselsäuren weisen zwar eine gewisse Feinheit auf, doch entspricht diese bei den zunehmenden Qualitätsanforderungen, die an die Lackoberflächen besonders von pigmentierten, relativ dünnen Lackfilmen gestellt werden, nicht mehr den Bedürfnissen der modernen Lack- und Pigmenttechnologie.

Es ist zwar mit den Mitteln der modernen Mahltechnik (z.B. durch Strahlmahlung) immerhin möglich, eine sehr feinteilige Kieselsäure herzustellen, doch hat die Erfahrung gezeigt, dass mit zunehmender Feinheit der Mattierungskieselsäure zwar die Qualität

der Lackoberfläche besser wird, das Mattierungsvermögen aber deutlich abnimmt. Parallel dazu nimmt die Verdickungswirkung, die un erwünscht ist und b im Spritzen der Lacke häufig zu Verlaufsstörungen Anlass geben kann, stark zu.

Die Erfindung ging von der Aufgabenstellung aus, ein Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Kieselsäuren und Silikate, als Mattierungsmittel von Klarlacken oder pigmentierten Lacken aller Art durch Imprägnieren der Kieselsäuren und Silikate mit Wachsen oder Kunststoffen anzugeben, welches zu Produkten mit verbesserten Mattierungs- und Absetzeigenschaften führt, indem diese in genannten Lacktypen auch bei längerer Lagerdauer suspendiert bleiben, bzw. nach dem Absetzen ohne Schwierigkeiten im Lack redispersierbar sind.

Das Kennzeichnende der Erfindung ist darin zu sehen, dass während und/oder nach der Ausfällung von Kieselgelen oder Kieselsäure bzw. Silikate aus Alkalisilikatlösungen mit Säuren bzw. Metallsalzen eine wässrige Emulsion eines inerten, farblosen, hochschmelzenden Wachses oder Kunststoffes, welche in den zu verwendenden Lösungsmitteln des Lacksystems unlöslich sind, zugesetzt wird.

Gemäss der Erfindung kann die Imprägnierung der Kieselsäure bzw. Silikate einerseits durch Zugabe der Wachsemulsion während der Fällung oder andererseits auch nach der Ausfällung der Kieselsäure bzw. Silikate erfolgen, indem man die entsprechende Menge einer Wachsemulsion der Fällungssuspension beigibt. Es ist auch möglich einen Teil der Wachsemulsion während und einen anderen Teil nach

- 4 -

der Ausfällung der Kieselsäure bzw. Silikate zuzugeben.

Ferner kann man einen salzfreien Kieselsäureteig bzw. eine getrocknete und in Wasser redispergierte, feinteilige Kieselsäure oder Silikate einer Nachbehandlung unterwerfen, indem man diese mit einer wässrigen Wachsemlulsion nachbehandelt. Die derartig wachsmodifizierten Kieselsäuren bzw. Silikate sind den während ihrer Bildung modifizierten Kieselsäuren bzw. Silikaten jedoch im Absetzverhalten unterlegen.

Die Zugabe der Wachsemlulsion zu der Kieselsäure-bzw. Silikat-Fällungssuspension oder redispergierten Kieselsäure bzw. Silikat ist nicht an eine bestimmte Art von Kieselsäure bzw. Silikat oder an bestimmte Fällungsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, SiO_2 -Konzentration und Fällungsgeschwindigkeit) gebunden. Grundsätzlich lässt sich auf dem erfindungsgemässen Wege jede Kieselgel- bzw. Kieselsäure- bzw. Silikat-Suspension mit Wachs imprägnieren, wodurch das Absetzverhalten der modifizierten Kieselsäure bzw. Silikate in Lacken sowie die Kratzfestigkeit der Lackfilme gegenüber anderen handelsüblichen, wachsmodifizierten Mattierungskieselsäuren wesentlich verbessert wird.

Weiter kann gemäss der Erfindung eine erhebliche wirtschaftliche Verbesserung dadurch erzielt werden, dass für die Herstellung eines Mattierungsproduktes mit den obengenannten Eigenschaften nur 0,5 - 20 Gew. %, vorzugsweise 5 - 7 Gew. % an Wachs aufgewendet werden müssen gegenüber 15 - 30 Gew. % bekannter wachsmodifizierter Produkte.

109808/1635

- 5 -
COPY

Die erfindungsgemäss hergestellten Mattierungsprodukte zeichnen sich gegenüber den bisherigen ähnlichen Handelsprodukten durch eine qualitativ besonders gute Oberfläche der mattierten Lack-schichten aus, was auf die vergleichsweise grössere Feinheit der Produkte zurückzuführen ist. Die durch die erfindungsgemässe Verfahrensweise erhältlichen modifizierten Kieselsäuren bzw. Silikate zeigen im Vergleich zu gleichartigen handelsüblichen wachshaltigen Kieselsäuren überraschenderweise trotz ihrer Feinteiligkeit jedoch keine nennenswerte Verdickungswirkung der Lacke, was sich vorteilhaft auf den glatten Verlauf des Matt-lackes beim Spritzen auswirkt.

Die grosse Feinteiligkeit der erfindungsgemässen Mattierungsprodukte gestattet es, die Lacke in dünneren Filmstärken zu spritzen. Dies ist besonders im Falle der in der Möbelindustrie verwendeten Mattklarlacke häufig erwünscht. Dünnerer Lackfilme mattieren jedoch in der Regel besser als dickere, was zu einer zusätzlichen Erhöhung der Mattierkraft führt oder führen kann. Für die Herstellung von Mattklarlacken wird infolge der geforderten Transparenz die modifizierte Kieselsäure verwendet, während die modifizierten Silikate zufolge ihrer verminderten Transparenzeigenschaften für pigmentierte Mattlacke eingesetzt werden.

Erfindungsgemäss lässt sich das Verfahren auch mit einer wässrigen Kunststoffdispersion durchführen, die anstelle der obigen Wachse-mulsion für die Imprägnierung der Kieselgele bzw. Kieselsäuren und Silikate verwendet werden kann. Durch Behandlung mit derartigen Kunststoffdispersionen lassen sich ebenfalls modifizierte

- 6 -

Produkte mit gutem Absetzverhalten in Lacken herstellen. Voraussetzung ist nur, dass der Kunststoff in Wasser und Lacksystemen völlig inert ist, dass er in Wasser und Lacken unlöslich ist und schliesslich so feinteilig ist (10μ), dass er in eine stabile Dispersionsform gebracht werden kann. Beispielsweise lässt sich feinteiliges Polyäthylen ohne weiteres in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen in eine stabile Dispersionsform überführen und für die Zwecke der Erfindung verwenden. Das Verfahren ist nicht auf diesen Kunststoff beschränkt, so lassen sich z.B. Polyvinylchlorid, Teflon u.a.m. in Dispersionsform anwenden.

Zu besonders vorteilhaften Produkten gelangt man dadurch, dass die Imprägnierung der zu fällenden oder gefällten Kieselsäure bzw. Silikate mit einer Wachsemlulsion bzw. Kunststoffdispersion durch einen intensiv geführten Mischprozess gefördert wird. Maschinelle Vorrichtungen, die sich für die Durchführung eines solchen Verfahrensschrittes eignen, werden als Dispergatoren in der chemischen Technik häufig verwendet. Neuerdings sind derartige Dispergatoren auch als kontinuierlich arbeitende Maschinen mit hohen Förderleistungen verfügbar, so dass es möglich ist, jede beliebige Kieselsäure bzw. Silikat-Suspen-

- 7 -

109808/1635 /

sion mit der angewendeten Wachsemlulsion bzw. Kunststoffdispersion während ihrer Genese dauernd und sehr intensiv zu vermischen.

Neben dieser vorteilhaften Homogenisierung erreicht man durch die Anwendung von Dispergatoren ausserdem eine äusserst intensive Zerkleinerung und Zerteilung der während der Ausfällung gebildeten Kieselsäure- bzw. Silikatagglomerate. Diese Art der Nasszerkleinerung, die durch geeignete Auswahl des Verhältnisses von Suspensionsvolumen und Förderleistung der Dispergiereinrichtung sowie der Dispergierzeit, selektiv gesteuert werden kann, beeinflusst sehr nachhaltig die Qualität der Lackfilmoberflächen. Die auf diese Weise erhältlichen Produkte zeichnen sich nach ihrer Vermahlung durch einen sehr hohen Feinheitsgrad aus, der die hohe Güte der Lackoberfläche bedingt. Aufgrund der hohen Feinheit, die derartige Mattierungskieselsäuren bzw. Silikate aufweisen (Bahcoanalyse: 69,4 Gew. % $\leq 2,3 \mu$, 96,3 Gew. % $\leq 3,6 \mu$, 99,9 Gew. % $\leq 7,4 \mu$ (vgl. Informationsdienst Arbeitsgemeinschaft für pharmazeutische Verfahrenstechnik 12,1/2: 69-71 (1966)) lassen sich gewisse Lacktypen in erheblich dünnerer Filmstärke als bisher aufspritzen (bis 30μ und kleiner), ohne dass eine Stippenbildung auf der Lackoberfläche sichtbar wird. Erstaunlicherweise geht mit der hohen Dispersität der Mattierungskieselsäure bzw. Silikate keine nennenswerte Verdickungszunahme einher; es lässt sich sogar noch eine zusätzliche Mattierungswirkung erzielen, wenn man dünne Lackfilme anwendet.

Für das erfindungsgemässe Verfahren lassen sich grundsätzlich alle emulgierbar, farblosen, chemisch inerten Wachse, wie Naturwachse tierischer und pflanzlicher Herkunft, wie Mineralwachse,

sowie synthetische Wachse benutzen. Vorzugsweise wählt man jedoch solche Wachse aus, die sich durch Unlöslichkeit in Lacklösungsmitteln, einen hohen Schmelzpunkt von mehr als 85°C (Hartwachse) einen Brechungsindex nahe 1,50 und eine relativ hohe Zersetzungstemperatur an Luft (ca. 150°C) auszeichnen. Mit Ausnahme der Emulgierbarkeit sollen auch Kunststoffe, die in Dispersionsform angewendet werden, diese Eigenschaften aufweisen. Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt in bekannten Apparaturen:

Zur Herstellung von Wachsemissionen werden in einem Doppelmantelgefäss aus V4A-Stahl, das mit 3-atü Dampf auf ca. $120 - 130^{\circ}\text{C}$ beheizbar ist, Wachs und Emulgatoren aufgeschmolzen und auf 125°C erhitzt. Aus dem Schmelztopf fliesst das flüssige Wachs-Emulgator-Gemisch durch ein beheizbares Bodenauslassventil über ein dampfbeheiztes Doppelmantelrohr in einen beheizbaren Dispergator (2900 Upm) aus V4A-Stahl, in dem sich eine $85-90^{\circ}\text{C}$ heisse Wasservorlage befindet.

In der beschriebenen Apparatur lässt sich beispielsweise eine 20 %ige Emulsion eines synthetischen Polyäthylenwachses, PAD 521, nach folgender Rezeptur herstellen, die in einem Vorratsbehälter zwischengespeichert wird.

ORIGINAL INSPECTED

109808/1635

PAD-Wachs 521	20 Gew.%)	Schmelze
Genapol S-150	1 Gew.%)	
Arkopal N-090	4 Gew.%)	
KOH-Lösung	1,4 Gew.%)	Vorlage
Wasser	73,6 Gew.%)	

Kernstück der Fällungsapparatur ist das Fällungsgefäß, ein hartgummiertes Doppelmantelgefäß, das beispielsweise mit einem Ankerührer (100 Upm) ausgerüstet sein kann. Das Reaktionsgefäß läßt sich mit Öl oder Warmwasser beheizen und thermostatisieren. Wasserglas und Schwefelsäure werden dem Fällgefäß aus entsprechenden Vorratsgefäßen mit Hilfe von Dosierpumpen zugeführt. Ferner ist das Fällgefäß mit einer Warmwasserleitung verbunden. Das besagte Reaktionsgefäß besitzt ein Bodenanslaßventil, vor dem eine Leitung abzweigt, über die sich die Reaktionsmischung gegebenenfalls mit Hilfe eines kontinuierlich arbeitenden Dispergators während der Reaktion im Kreise führen läßt.

Filter- und Waschvorrichtungen bestehen aus einer Rahmenfilterpresse (mit Perlonfiltertüchern ausgerüstet), die mit einem Druckgefäß in Verbindung steht, aus dem die Fällungssuspension mittels Durckluft in die Presse gedrückt werden kann.

Die fertige Fällungssuspension wird durch Unterdruck, der mit Hilfe von einer Vakuumpumpe erzeugbar ist, aus dem Reaktionsgefäß in das Druckfaß überführt. Nach dem Füllen der Filterpresse wird der Filterkuchen mit kaltem Leitungswasser sulfatfrei gewaschen.

Zur Fällung werden 73 Liter heißes Wasser, 3 Liter einer 20 %igen PAD-Wachs 521 - Emulsion und 5,25 Liter Natronwasserglas ($d = 1,35 \text{ g/cm}^3$; Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3$) in das Reaktionsgefäß gegeben. Dieses Gemisch wird unter Rühren und Dispergieren auf 80°C erhitzt.

In diese alkalische Fällungsvorlage werden während der folgende 90 Minuten gleichzeitig Natronwasserglas (s. o.) mit 11 Liter/h und konz. H_2SO_4 (96 %ig) mit 0,965 Liter/h dosiert. Während der gesamten Reaktionsdauer wird dispergiert.

Die Kieselsäuresuspension wird schließlich mit konz. H_2SO_4 (96 %ig) auf einen pH-Wert von 3,50 eingestellt, was durch 35 Minuten dauernden Säurezufluß mit 1,25 Liter/h geschieht. Auch während dieser Reaktionsphase wird dispergiert.

Der gewaschene Filterkuchen wird 12 Stunden lang bei $110-120^\circ\text{C}$ getrocknet und im Anschluß daran mittels einer geeigneten Siehtmühle vermahlen.

Das fällungsmodifizierte, wachsimprägnierte Produkt stellt ein sehr feindisperses weißes, frei fließendes Pulver dar, das durch folgende Zahlen charakterisierbar ist:

Chemische Analyse:	C-Gehalt:	5,98 Gew. %
	Wachsgehalt:	70 Gew. %
	Glühverlust:	16,4 G. %
	(1000°C)	
	Wassergehalt:	9,4 Gew. %
	SO_4^{2-} -Gehalt:	Spuren

109808/1635

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension: 5,20
 Dichte bei 25°C: 1,90 g/cm³
 Schüttgewicht: 80 g/l
 Kornverteilung (Bahcoanalyse): 69,4 Gew.% < 2,3 µ
 96,3 Gew.% < 3,6 µ
 99,9 Gew.% < 7,4 µ

Beispiel 2:

Es wird eine modifizierte Kieselsäure nach Beispiel 1 hergestellt. Einziger Unterschied ist dabei die Behandlung der Fällungssuspension, die in diesem Falle ohne Einsatz des Dispergators hergestellt wird. Die erhaltene fällungsmodifizierte Mattierungskieselsäure weist folgende Eigenschaften auf:

Chemische Analyse:

C-Gehalt: 5,85 Gew.%
 Wachsgehalt: 6,8 Gew.%
 Glühverlust: 16,6 Gew.%
 Wassergehalt: 9,8 Gew.%
 SO₄⁻²-Gehalt: 0,14 Gew.%

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension: 5,60
 Dichte bei 25°C: 1,85 g/cm³
 Schüttgewicht: 58 g/l
 Kornverteilung (Bahcoanalyse): 36,7 Gew.% < 2,3 µ
 90,6 Gew.% < 3,6 µ
 99,5 Gew.% < 7,4 µ
 100 Gew.% < 15,4 µ

109808/1635

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 3:

Die Herstellung der fällungsmodifizierten Mattierungskieselsäure erfolgt nach Maßgabe des Beispiels Nr. 2. Anstelle der in Beispiel 2 eingesetzten Menge an Wachsemulsion von 3 Liter wurden der Vorlage nur 1,7 Liter dieser Emulsion zugesetzt. Das Kieselsäurepulver hat folgende Eigenschaften:

Chemische Analyse:

C-Gehalt: 3,40 Gew.%
Wachsgehalt: ca. 4,0 Gew.%
Glühverlust: 13,2 Gew.%
Wassergehalt: 9,2 Gew.%
SO₄⁻²-Gehalt: Spuren

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension: 5,70
Dichte bei 25°C: 1,94 g/cm³
Schüttgewicht: 57 g/l
Kornverteilung(Bahcoanalyse):
34,4 Gew.% < 2,2 µ
73,0 Gew.% < 3,5 µ
98,3 Gew.% < 7,3 µ
100 Gew.% < 15,1 µ

Beispiel 4:

Hergestellt wird eine nachbehandelte, wachsmodifizierte Mattierungskieselsäure gemäß Beispiel 1. Einziger Unterschied ist die Art der Behandlung mit der Wachsemulsion, die in diesem Beispiel erst nach der Fällung der Kieselsäure erfolgt. 1,3 Liter einer 20 %igen Wachsemulsion werden der Originalsuspension im Laufe von

109808/1635

15-20 Minuten unter Rühren zugesetzt. Die Suspension wird nicht mit einem Dispergator behandelt. Die erhaltene Kieselsäure hat folgende Eigenschaften:

Chemische Analyse:

C-Gehalt:	2,3 Gew.%
Wachsgehalt:	2,7 Gew.%
Glühverlust:	11,4 Gew.%
Wassergehalt:	8,7 Gew.%
SO ₄ ⁻² -Gehalt:	Spuren

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension:	5,70
Dichte bei 25°C:	2,00 g/cm ³
Schüttgewicht :	54 g/l
Kornverteilung:	
	32,9 Gew.% < 2,2 μ
	68,0 Gew.% < 3,5 μ
	97,7 Gew.% < 7,1 μ
	100 Gew.% < 14,8 μ

Beispiel 5:

Hergestellt wird eine wachsmodifizierte Mattierungskieselsäure gemäß Beispiel 1. Unterschiedlich zu Beispiel 1 ist nur die Art der Behandlung mit der Wachsemulsion. In diesem Beispiel wird ein Teil der anzuwendenden Wachsemulsion, und zwar 0,86 Liter der Vorlage beigelegt, so daß eine fällungsmodifizierte Kieselsäuresuspension entsteht, die nach ihrer Sauerstellung mit weiteren 2,14 Liter Wachsemulsion im Laufe v n 15-20 Minuten

unter Rühren nachbehandelt wird. Die gemäß diesem Beispiel gewonnene Kieselsäure wird ohne Einsatz eines Dispergators hergestellt.

Chemische Analyse/:

C-Gehalt:	5,94 Gew.%
Wachsgehalt:	6,90 Gew.%
Glühverlust:	16,40 Gew.%
Wassergehalt:	9,50 Gew.%
SO ₄ ⁻² -Gehalt:	Spuren

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension:	5,60
Dichte bei 25 °C:	1,89 g/cm ³
Schüttgewicht:	60 g/l
Kornverteilung:	28,4 Gew.% < 2,3 µ
	73,9 Gew.% < 3,6 µ
	98,4 Gew.% < 7,3 µ
	99,9 Gew.% < 15,3 µ

Beispiel 6:

In der Tabelle 1 sind die Absetzeigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Mattierungsmittel im Vergleich mit anderen handelsüblichen Mattierungsmitteln auf SiO₂-Basis zusammengefaßt. Die Prüfung des Absetzverhaltens erfolgte dabei in zwei als besonders kritisch angesehenen Prüflacken, und zwar in einem säurehärtenden (SH-) und in einem Nitrokombinationslack (N-C-Lack), deren Rezepturen nachstehend angegeben sind:

- 15 -

Säurehärtender Lack:

Harnstoff-Formaldehydharz "Plastopal BT" (60 %ig in n-Butanol)

	39,6 %
Xylol	30,2 %
Äthylenglykol	15,1 %
Äthanol	15,1 %

Der Lack wurde ohne härtenden Säurezusatz für die Prüfung eingesetzt. Die in den Lack eingearbeitete Mattierungsmittelmenge betrug 2,5 Gew.%.
 ,

Nitrokombinationslack:

Nitrocellulose, "Wolle E 510" (butanolfeucht)	120 G-Teile
Toluol	120 G-Teile
Äthylacetat	80 G-Teile
Butylacetat, 85 %ig	80 G-Teile
n-Butanol	40 G-Teile
Maleinatharz "Alresat 291 C"	
Lösung 50 %ig Äthyl- u. Butylacetat	160 G-Teile
Benzin 100 - 140	80 G-Teile
Modifiziertes Ölalkydharz "Jägalyd E 42", 60 %ig in Xylol	80 G-Teile
Dibutylphthalat	24 G-Teile
Rizinusöl 18 P	16 G-Teile
	<hr/> 800 G-Teile

Die in den Lack eingearbeitete Mattierungsmittelmenge betrug
 1 Gew.%.
 ,

Zur Einarbeitung in den Prüflack wurden 40 g des Lackes und die
 entsprechende Mattierungsmittelmenge acht Minuten lang mit einem

109808/1635

- 16 -

Propellerrührer bei 2000 Upm dispergiert. Die Mischung wurde gut verschlossen für den Lacktest aufbewahrt. Das Sedimentationsverhalten bzw. die Beschaffenheit des Bodenkörpers wurde in einem 50-ml-Fläschchen in zeitlichen Abständen von 10, 52 und 136 Tagen geprüft. Zur Charakterisierung der im Prüflack sedimentierten Bodenkörper wurden die Fläschchen nach den angegebenen Zeitspannen "auf den Kopf" gestellt (Umschwenktest) und das Ablaufverhalten des Bodenkörpers beurteilt. Die Beurteilung erfolgte nach folgenden Prädikaten:

- 1 = sehr gut = Völliges Abfließen und Verteilen des Sedimentes bei einmaligem Umschwenken
- 2 = gut = Weitgehendes Abfließen und Verteilen des Sediments bei einmaligem Umschwenken. Spuren haften am Boden, doch sind diese bei 2-3-maligem Umschwenken leicht dispergierbar.
- 3 = befriedigend = Durch mehrfaches Umschwenken noch dispergierbares Sediment.
- 4 = schlecht = Harter, nicht mehr oder nur schwer dispergierbares Sediment.

Wie man Tabelle Nr. 1 entnimmt, kann das erfindungsgemäß hergestellte Mattierungsmittel selbst nach langen Lagerzeiten leicht durch wenig Umschütteln des Prüflackes mit der Hand redispergiert werden. Es ist im SH-Lack sogar dem gemäß dem Stande der Technik - hergestellten wachsmodifizierten Mattierungsmitteln überlegen. Nicht-modifizierte Kieselsäuren setzen sich zu einem harten Kuchen ab und können nicht wieder dispergiert werden. Wie man der Tabelle Nr. 1 weiter entnehmen kann, können dies günstigen Absetzeigenschaften

109808/1635

aufgrund der neuen, verbesserten Verfahrensweise der Imprägnierung schon mit relativ kleinen Wachsmengen erzielt werden, was das Verfahren sehr ökonomisch macht. Darüber hinaus erhöht die deutlich geringere Wachsmenge die Härte und Kratzfestigkeit der Lackfilme, so daß die erfindungsgemäßen Mattierungskieselsäuren den nach dem Stand der Technik synthetisierten hierin überlegen sind.

Beispiel 7:

Das folgende Beispiel zeigt die günstigen anwendungstechnischen Eigenschaften der nach Beispiel 1-5 gewonnenen Mattierungskieselsäuren in vier Testlackrezepturen und stellt diese den entsprechenden Eigenschaften einer nach dem Stand der Technik hergestellten Kieselsäure gegenüber. Die Daten sind in Tabelle Nr. 2 zusammengefaßt.

Für die Bestimmung des Glanzgrades, der ein Maß für die Mattierkraft der geprüften Mattierungskieselsäure darstellt, wird der in Deutschland vielfach benutzte Glanzmesser nach B. Lange benutzt. Der Lange-Glanzmesser benutzt als Einfallswinkel einen solchen von 45° . Die gemessenen Glanzgrade werden in Prozenten angegeben. Je kleiner ihr Wert ausfällt, desto besser ist das Mattiervermögen der geprüften Kieselsäure oder in anderen Worten, desto weniger Mattierungsmittel ist anzuwenden, um einen ganz bestimmten Glanzgrad zu erreichen.

Die Grindometerwertbestimmung erfolgt mit Hilfe eines Grindometers. Der Grindometer^{-wert}, der in μ gemessen wird, ist ein Maß für die größten Teilchen, die sich nach dem Einrühren der Mattierungskieselsäure in der fertigen, spritzbaren Lackmischung befinden. Er läßt sich zu der Stippenbildung im trockenen Lackfilm in Beziehung setzen. Mit Hilfe des Grindometers läßt sich das gefürchtete, unerwünschte "Spritzkorn" erkennen. Alle Grindometerwertmessungen der Tabelle Nr. 2 wurden im schwarzen Einbrennlack, der in Schichtstärken von ^{ca.} 35 μ gespritzt wird, vorgenommen. Nachfolgend sind die Rezepturen der vier Lacke angegeben, in denen das Mattierungsvermögen der erfindungsgemäßen Kieselsäure geprüft wurde:

A) Schwarzer Alkhydharz-Einbrennlack:

Auf der Dreiwalze werden zu einer Paste angerührt:

450 Teile Oelalkydharz "Alkydal ST" (75 %ig in Xylol)

1,8 Teile Sojalecithin

80 Teile n-Butanol

90 Teile Farbruß, F W 2

631,8 Teile

413 Teile obiger Paste

2540 Teile Oelalkyldharz "Alkydal ST" (75 %ig in Xylol)

600 Teile Melaminharz "Maprenal WP" (55 %ig)

87 Teile n-Butanol

120 Teile Äthylglykol

400 Teile Toluol

0740 Teile Xylol

100 Teile Glykolsäurebutylester, "GB-Ester"

100 Teile Butylacetat

100 Teil Siliconöl 0L (10 %ig in Toluol)

5200 Teile 109808/1635

Diese Mischung wird mit Xylol auf eine Viskosität von 23 Sekunden (Fordbecher, DIN-4-mm-Düse) eingestellt. Es werden 5 g Mattierungsmittel auf 100 g Lack bei 2000 Upm 8 Minuten lang mit dem Propellerrührer eingerührt. Nach dem Spritzen in Schichtstärken von 35 μ wird der Lack 30 Minuten lang bei 180°C eingebrannt.

B) Polyamidharzlack, DD-Lack

300 Teile Polyamidharzalkoholkomponente, "Desmophen 800"

400 Teile Polyamidharzalkoholkomponente, "Desmophen 1100"

2 Teile Siliconöl OL (10 %ig in Toluol)

60 Teile Polyvinylacetatharz, "Mowilith 20 " (50 %ig in Aethylacetat)

6 Teile Acetylsellulose, "Cellit BP 700"

200 Teile Butylacetat (98 %ig)

140 Teile Methylglykolacetat

200 Teile Aethylglykolacetat

592 Teile "Shellsol A"

100 Teile Methoxybutylacetat, "Butoxyl"

2000 Teile

100 g der obigen Lackmischung werden mit 50 g der Polyamidharzisocyanatkomponente "Desmodur L" (75 %ig), 10,8 g Mattierungsmittel und mit DD-Verdünner auf 18 Sekunden Viskosität eingestellt. Diese Mischung wird 8 Minuten lang bei 2000 Upm mit dem Schnellrührer gemischt. Der Lack wird in Schichtstärken von 30-40 μ aufgetragen.

C) Polyesterharzlack, UPE-Lack:

1040 Teile Polyesterharz "Roskydal 500 B"
260 Teile Polyesterharz "Roskydal 500"
64 Teile Siliconöl OL, (1 %ig in Toluol)
572 Teile Monostyrol

1936 Teile

96,8 g obiger Lackmischung, 3,2 g Beschleuniger (Co-Naphthenat 10 %ig in Toluol), 6,5 g Mattierungsmittel und 10 g Härter (organ. Peroxid AP/20 %ig in Aethylacetat) werden mit Aethylacetat auf eine Viskosität von 20 Sekunden gebracht und bei 2000 Upm acht Minuten lang dispergiert. Der Lack wird in Schichtstärken von 80-100 μ gespritzt.

D) Säurehärtender Alkydharzlack, SH-Lack:

760 Teile Oelalkydharz "Alkydal R 40" (60 %ig in Xylol)
840 Teile Melaminharz "Maprenal SHL eNP" (55 %ig in n-Butanol)
140 Teile n-Butanol
180 Teile Äthanol
80 Teile Siliconöl OL (1 %ig in Toluol)

2000 Teile

100 g obiger Lackrezeptur, 9,6 g Mattierungsmittel werden mit Äthanol auf 21 Sekunden Viskosität eingestellt und mit dem Schnellrührer 8 Minuten lang bei 2000 Upm gemischt. 10 g einer

14 %igen Salzsäure werden pro 100 g Lack mit Äthanol auf eine Viskosität von 20 Sekunden eingestellt. Der Lack wird in Schichten von 30-40 μ angewandt. Wie der Tabelle Nr. 2 entnommen werden kann, weisen die erfindungsgemässen Mattierungskieselsäuren der Beispiel Nr. 1 -5 in den vier beschriebenen Prüflacken ausnahmslos niedrigere Glanzgrade auf als die bekannten wachsmodifizierten Kieselgeltypen. So zeigt das Mattierungsvermögen in einem Falle (Säurehärtender Lack, Beispiel 1) um annähernd das Dreifache in mehreren weiteren Fällen um das Doppelte an ! Besonders günstig fallen dabei die Glanzwertgrade im SH-Lack, UPE-Lack und schwarzen Einbrennlack aus.

Die Grindometerwerte der erfindungsgemässen Mattierungskieselsäuren liegen im Vergleich zu den in bekannter Weise hergestellten ebenfalls niedriger, was als Beweis für die hervorragende Oberflächenqualität der Lackfilme angesehen werden muss. Hierbei ist insbesondere auf die gemäss Beispiel Nr. 1 erzeugte Kieselsäure hinzuweisen.

Tabelle 1: Sedimenteigenschaften modifizierter und nicht-modifizierter Kieselsäuren in den zwei Prüflacken.

Mattierungs- mittel	Wachsmenge bezogen auf getrocknete Kieselsäure [Gew.%]	säurehärtender Lack			Nitrokombinations- lack		
		Beurteilung der Bodenkörperbeschaf- fenheit nach einer Standzeit von Tagen:					
		10	52	136	10	52	136
Handelsübliches SiO ₂ , Xerogel	0	4	4	4	4	4	4
Mit Wachs Modifiziertes SiO ₂ gemäß dem Stand der Technik	15	1	2	3	1	2	2
Modifiziertes SiO ₂ gemäß Beispiel 1	7	1	1	1	2	2	3
Modifiziertes SiO ₂ gemäß Beispiel 2	7	1	1	2	1	2	2
Modifiziertes SiO ₂ gemäß Beispiel 3	4	1	1	1	2	2	2
Modifiziertes SiO ₂ gemäß Beispiel 4	3	1	1	2	2	2	3
Modifiziertes SiO ₂ gemäß Beispiel 5	7	1	1	1	2	2	2

109808/1635

ORIGINAL INSPECTED
COPY

Tabelle Nr. 2: Glanzgrade und Grindometerwerte wachsmodifizierter Mattierungskieselsäuren in verschiedenen Testlackrezepturen.

Mattierungs- kieselsäure	Glanzgradwerte nach der Lange-Reflektionsmessung unter 45° [%]				Grindometer- wert im schwarzen Einbrennlack [u]
	Schwarzer Einbrennlack	DD-Lack	UPE-Lack	SH-Lack	
wachsmodifizierte Mattierungs- kieselsäure nach dem Stand der Technik	7,0	60,0	64,0	10,0	37
Mattierungs- kieselsäure nach Beispiel 1	5,5	49,5	39,0	3,5	29
Mattierungs- kieselsäure nach Beispiel 2	5,0	46,0	42,0	6,0	35
Mattierungs- kieselsäure nach Beispiel 3	4,5	31	26	5,5	34
Mattierungs- kieselsäure nach Beispiel 4	5,5	38,5	30	5,5	32
Mattierungs- kieselsäure nach Beispiel 5	4,5	36,0	31,5	5,5	35

1592865

23-

- 1.) Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Kieselsäuren und Silikate als Mattierungsmittel für Klarlacke und pigmentierte Lacke aller Art mit hohem Mattiervermögen durch Imprägnieren der Kieselsäuren oder Silikate mit Wachsen oder Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass während und/oder nach der Ausfällung von Kieselsäuren oder -gelen bzw. Silikaten aus Alkalisilikatlösungen mit Säuren bzw. Metallsalzen eine wässrige Emulsion bzw. Dispersion eines wasserunlöslichen, inerten, farblosen, hochschmelzenden Wachses oder Kunststoffes, welche in den zu verwendenden Lösungsmitteln des Lacksystems unlöslich sind, zugesetzt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des zur Imprägnierung benötigten Wachses oder Kunststoffes in Emulsions- bzw. Dispersionsform in einer Menge von 0,5 - 20 Gew. %, vorzugsweise 4 - 7 Gew. %, bezogen auf den Feststoffanteil, erfolgt.
- 3.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wachseulsion bzw. Kunststoffdispersion und Kieselsäuresuspension bzw. Silikatsuspension während der gesamten oder eines Teiles der Fällungsdauer mit Hilfe eines entsprechend dimensionierten Dispergators intensiv gemischt und nass vermahlen wird.

Ge/Te

5.10.67

109808/1636

BAD ORIGINAL

